

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-258474

(43)Date of publication of application : 03.10.1997

---

(51)Int.Cl.

G03G 9/08  
G03G 9/09  
G03G 9/087  
G03G 15/01

---

(21)Application number : 08-093353

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 22.03.1996

(72)Inventor : MATSUDA HIROAKI  
WATANABE YOICHIRO  
YAMAGUCHI KIMITOSHI  
SUGIYAMA AKIYOSHI

---

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER AND MULTICOLOR IMAGE FORMING METHOD USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form full-color images having high image quality and to obtain developers having high reliability by constituting the toner developers of specific color toners and black toners.

SOLUTION: This developer is the plural toner developers used for a color copying machine. The toner developers are composed of the color toners having Wadells operational sphericity  $\phi$  of  $\geq 0.8$ , volumetric average grain size  $D_v$  of 4 to 8  $\mu\text{m}$  and a fluctuation coefft. (standard deviation/ $D_v$ )  $\phi$  of  $\leq 35\%$  and the black toners having the Wadells operational sphericity smaller than the Wadells operational sphericity of all of these color toners and the large volumetric average grain size. In such a case, the sphericity  $\phi$  is expressed by  $\phi = (\text{the diameter of the circle of an area equal to the projection area of particles})/(\text{the diameter of the min. circle circumscribing the projected image of the particles})$  and may be easily calculated by taking a suitable amt. of the toners on sliding glass, magnifying the images thereof with a microscope and making measurement with arbitrary 100 pieces of the toners.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-258474

(43)公開日 平成9年(1997)10月3日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/08		G 0 3 G	9/08
	9/09			15/01
	9/087			9/08
	15/01			J
				3 6 1
				3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平8-93353	(71)出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22)出願日	平成8年(1996)3月22日	(72)発明者	松田 浩明 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(72)発明者	渡辺 陽一郎 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(72)発明者	山口 公利 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(74)代理人	弁理士 池浦 敏明 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及びこれを用いた多色画像形成方法

(57)【要約】

【課題】 フルカラー複写に適したカラートナー及び黒色トナーを提供する。

【解決手段】 ワーデル実用球形度 $\psi$ が0.8以上、体積平均粒径 $D_v$ が4~8 $\mu$ m、変動係数(標準偏差/ $D_v$ ) $\sigma$ が35%以下であるカラートナーと、そのカラートナーのいずれよりもワーデル実用球形度が小さくかつ体積平均粒径が大きい黒トナーとの組合わせよりなる多色画像形成用トナー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カラー複写機に使用される複数のトナー現像剤であって、該トナー現像剤はワーデル実用球形度 $\psi$ が0.8以上、体積平均粒径 $D_v$ が4～8 $\mu\text{m}$ 、変動係数（標準偏差/ $D_v$ ） $\sigma$ が35%以下であるカラートナーと、そのカラートナーのいずれよりもワーデル実用球形度が小さくかつ体積平均粒径が大きい黒トナーとから構成されることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 前記トナーのうち少なくともカラートナーは、ワーデル実用球形度 $\psi$ が0.8以上、体積平均粒径 $D_v$ が4～8 $\mu\text{m}$ 、変動係数 $\sigma$ が35%以下で、かつこれらトナーの各色の画像濃度 $I_D$ がトナー付着量0.5 $\text{mg}/\text{cm}^2$ においてイエロー0.9以上、マゼンタ1.3以上、シアン1.2以上であることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 前記トナーのうち少なくともカラートナーが分散重合法により製造されたトナーであることを特徴とする請求項1又は2記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 電子写真複写機を用いて多色画像を形成する方法であって、複数のトナー現像剤を有し、該トナー現像剤はカラートナー現像剤と黒トナー現像剤とからなり、これらトナーのうち少なくともカラートナーは、ワーデル実用球形度 $\psi$ が0.8以上、体積平均粒径 $D_v$ が4～8 $\mu\text{m}$ 、変動係数 $\sigma$ が35%以下であり、黒トナー現像剤に限り、カーボンブラック含有キャリアを使用することを特徴とする多色画像形成方法。

【請求項5】 前記トナーのうち少なくともカラートナーは、ワーデル実用球形度が0.8以上、体積平均粒径 $D_v$ が4～8 $\mu\text{m}$ 、変動係数 $\sigma$ が35%以下で、かつこれらトナーの各色の画像濃度 $I_D$ がトナー付着量0.5 $\text{mg}/\text{cm}^2$ においてイエロー0.9以上、マゼンタ1.3以上、シアン1.2以上であることを特徴とする請求項4記載の多色画像形成方法。

【請求項6】 前記トナーのうち少なくともカラートナーには分散重合法により製造されたトナーを用いることを特徴とする請求項4又は5記載の多色画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は静電荷像現像用トナー及びこれを用いた多色画像形成方法に関し、詳しくは、高画質なフルカラー画像を形成するのに有用なトナー及びフルカラー画像形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子写真分野での高画質化がさまざまな角度から検討されているが、中でも、トナーの小径化および球形化が極めて有効であるとの認識が高まっている。しかし、トナーの小径化および球形化が進むにつれて、トナー粒子の感光体に対する付着力は大きくなり、電子写真複写機で使用されるブレードクリーニング性が悪化する傾向が見られ、感光体のクリーニングが困

難になってきている。また、トナーの小径化が進むにつれて現像能力および転写性が低下し、貧弱な画像となってしまう傾向も見られる。ただしその一方で、トナーを球形化することにより転写性のほうは改善されることが判ってきている。

【0003】もっとも、クリーニング性を改良するために、たとえば、特開平1-100562号では、トナーを不定形化することが提案されている。しかし、この方法では、前述のように転写性が犠牲になることは避けられない。また、特開昭60-103355号では、懸濁重合によりシリコンオイルを含有させた球形トナーを試みているが、このような方法では、シリコンがしみだし、各所に悪影響を及ぼす。次に、フルカラーコピー機ならではの問題であるが、フルカラーコピー機でも白黒コピーをとる割合は意外に多く、そのためカラー現像剤よりも早く黒トナー現像剤が劣化してしまうことが、近年のフルカラーコピー機の普及で問題になり始めている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第一の目的は、上記した問題点を解決し、高画質なフルカラー画像を形成し、信頼性の高い現像剤を提供することである。本発明の第二の目的はクリーニング性に優れた画像形成方法を提供することである。本発明の第三の目的は、トナー飛散のない画像形成方法を提供することである。本発明の第四の目的は、小粒径トナーであっても高い画像濃度を得ることが出来るトナーを提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、（1）カラー複写機に使用される複数のトナー現像剤であって、該トナー現像剤はワーデル実用球形度 $\psi$ が0.8以上、体積平均粒径 $D_v$ が4～8 $\mu\text{m}$ 、変動係数（標準偏差/ $D_v$ ） $\sigma$ が35%以下であるカラートナーと、そのカラートナーのいずれよりもワーデル実用球形度が小さくかつ体積平均粒径が大きい黒トナーとから構成されることを特徴とする静電荷像現像用トナー、（2）前記（1）において、トナーのうち少なくともカラートナーは、ワーデル実用球形度 $\psi$ が0.8以上、体積平均粒径 $D_v$ が4～8 $\mu\text{m}$ 、変動係数 $\sigma$ が35%以下で、かつこれらトナーの各色の画像濃度 $I_D$ がトナー付着量0.5 $\text{mg}/\text{cm}^2$ においてイエロー0.9以上、マゼンタ1.3以上、シアン1.2以上であることを特徴とする静電荷像現像用トナー、（3）前記（1）又は（2）において、トナーのうち少なくともカラートナーが分散重合法により製造されたトナーであることを特徴とする静電荷像現像用トナー、が提供される。

【0006】また本発明によれば、（4）電子写真複写機を用いて多色画像を形成する方法であって、複数のトナー現像剤を有し、該トナー現像剤はカラートナー現像剤と黒トナー現像剤とからなり、該トナーのうち少なく

ともカラートナーは、ワーデル実用球形度 $\psi$ が0.8以上、体積平均粒径 $D_v$ が4~8 $\mu\text{m}$ 、変動係数 $\sigma$ が35%以下であり、黒トナー現像剤に限り、カーボンブラック含有キャリアを使用することを特徴とする多色画像形成方法、(5)前記(4)において、トナーのうち少なくともカラートナーは、ワーデル実用球形度 $\psi$ が0.8以上、体積平均粒径 $D_v$ が4~8 $\mu\text{m}$ 、変動係数 $\sigma$ が35%以下で、かつこれらトナーの各色の画像濃度 $I_D$ がトナー付着量0.5mg/cm<sup>2</sup>においてイエロー0.9以上、マゼンタ1.3以上、シアン1.2以上であることを特徴とする多色画像形成方法、(6)前記(4)又は(5)において、トナーのうち少なくともカラートナーには分散重合法により製造されたトナーを用いることを特徴とする多色画像形成方法、が提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】以下に本発明をさらに詳細に説明する。本発明におけるトナーは、少なくともカラートナーがワーデル実用球形度 $\psi$ 0.8以上の値をもつ必要がある。ここでの球形度 $\psi$ は

$\psi = (\text{粒子の投影面積に等しい面積の円の直径}) / (\text{粒子の投影像に外接する最小円の直径})$

で表わされ、このものはスライドガラス上にトナーを適当量とり顕微鏡で拡大(500倍)し、任意の100個のトナーについて測定することで、容易に計算することができる。

【0008】本発明者らの検討したところによれば、球形度 $\psi$ はトナーのクリーニング性に関連している。感光体のクリーニングは、通常ゴムブレードで転写残トナーをせき止めるのであるが、トナーの粒径が小さくなると、このクリーニングブレードと感光体の間を通過しやすくなる。更にトナーの球形が球に近づくほどブレードクリーニング性は悪化する。逆に粒径が大きく、不定形であるトナーはクリーニングされやすいことが判った。そこで、画質上、小径化および球形化の必要性がもっとも少ない黒トナーは従来どうりとし、その黒トナーをもってクリーニングブレードを馴染ませる(クリーニングブレードの先端にクリーニング性の良好な黒トナーをためる)ことで、その他のカラートナーのブレード突破を防ぐことができることを確認した。

【0009】トナーの粒径をだんだん小さくしていくと、トナー同士の接触ポイントも増えて行くため、トナー自身の流動性がなくなってくる。その影響でドラムへの現像量および紙への転写量ともに減少し、全体的に画像濃度が薄くなってしまふ。そこで、この問題を解決するには、あらかじめトナー自身の着色度を上げておくことが有効である。すなわちトナー付着量が低くとも十分\*

(イエロートナー1の製造例)

スチレン-n-ブチルメタクリレート(55/45)共重合体 92部

( $M_n$ =約3200、 $M_w$ =約18000)

含クロムアゾ染料

2部

\*な画像濃度が得られるようにトナーの着色剤の使用量を増やすことで済ますことが可能となる。より詳しくは該トナーの各色の画像濃度がトナー付着量が0.5mg/cm<sup>2</sup>において下記数値以上になるようにトナーの着色剤の量を設定した。

イエロー：0.9以上好ましくは1.1以上

マゼンタ：1.3以上好ましくは1.6以上

シアン：1.2以上好ましくは1.5以上

【0010】一方、トナーの球状が球に近づくほど、トナーの流動性が増大し、転写性が向上する傾向が見られる。特に分散重合トナーはほぼ真球といってもよいぐらいで、転写率も極めて良好である。そのため細線再現性に優れ、シャープな印象を与える画像を形成することが可能である。

【0011】本発明のカラートナーは体積平均粒径 $D_v$ が4~8 $\mu\text{m}$ 好ましくは6~8 $\mu\text{m}$ である。 $D_v$ 値が4 $\mu\text{m}$ より小さいと現像時にトナー飛散を生じさせてしまうことがあり、逆に、8 $\mu\text{m}$ より大きいとカラー画像の鮮明さが低下する。

【0012】また本発明のカラートナーは、変動係数 $\sigma$ が35%以下である。ここでいう“変動係数 $\sigma$ ”とは粒径分布の広さを意味しており、従って、 $\sigma$ 値が35%より以上であると大粒径トナーを多く含むことになり、充分な画像の鮮鋭さが得られない。

【0013】ところで、フルカラーコピー特有の問題点の一つに、使用環境により各色のコピーの比率が異なるために、色によって現像剤の劣化程度にばらつきを生じるという点が挙げられる。一般的にはフルカラーコピー機でも白黒コピーをとる割合がもっとも多いため、黒色現像剤が劣化しやすく、トナー飛散等をまねく場合がある。ここでフルカラー用の現像剤に使用しているキャリアは通常抵抗を低く抑えるために薄膜のコートしか施していないが、これも剤寿命を短くしている要因の一つである。そこで本発明者らはフルカラー用黒色現像剤の寿命を向上させるためキャリアコート中にカーボンブラックを分散させることが有効であることを見出した。カーボンブラックを添加することで比較的コート厚を厚くしても抵抗が低いいため、剤寿命を考慮したキャリアコートの設計が容易になる。但しこのカーボンブラックを使うキャリア処方では色汚れの可能性からカラートナー用現像剤には用いることはできない。

【0014】

【実施例】以下の実施例によって本発明を更詳細に説明するが、これによって本発明は制限されるものではない。部は重量部である。

【0015】



## ジスアゾイエロー（イエロー）

5部

からなる混合物を熔融混練し、微粉碎した後、ハイブリタイザーで丸め処理した。次に丸め処理した微粒子を分級して体積平均粒径6 $\mu$ mの微粉末を得た。この微粉末100部に対し、疎水性シリカR976（日本アエロジル社製）0.5部を加え、高速混合機によって混合して、イエロートナーを得た。

【0016】（マゼンタトナー1の製造例）ジスアゾイエロー2部の代りにジメチルキナクリドン（マゼンタ）5部を用いた以外はイエロートナー1の製造法とまったく同様にして、マゼンタトナー1を得た。

【0017】（シアンイエロー1の製造例）ジスアゾイエロー2部の代りに銅フタロシアニン（シアン）1.5部を用いた以外はイエロートナー1の製造法とまったく同様にして、シアントナー1を得た。

【0018】（ブラクトナー1の製造例）ジスアゾイエロー2部の代りにカーボンブラック（ブラック）3部＊（ブラクトナー2の製造例）

スチレン-n-ブチルメタクリレート（55/45）共重合体 92部

（Mn=約3200、Mw=約18000）

含クロムアゾ染料 2部

カーボンブラック 3部

からなる混合物を熔融混練し、微粉碎した後、分級して体積平均粒径8 $\mu$ mの微粉末を得た。この微粉末100部に対し、疎水性シリカR976（日本アエロジル社製）0.5部を加え、高速混合機によって混合して、黒トナー2を得た。

※

メタノール 90部

メチルビニルエーテル/無水マレイン酸（1/1）共重合体 2部

からなる混合物を混合してメタノールにメチルビニルエーテル/無水マレイン酸共重合体を完全に溶解させた ★ 30★後、以下の組成のものを容器内に仕込んだ。

スチレン 30部

アクリル酸メチル 15部

tert-ドデシルメルカプタン 1部

tert-ブチルアクリルアミドスルホン酸 1部

容器内の空気を窒素ガスで置換し終えたところで、水槽内を65℃にまで昇温し、これにアゾビスイソブチロニトリル0.4部とメタノール1部とを添加した。その後、24時間反応を続けた後に室温に冷却した。次に、ディスパースイエロー5G（イエロー）6部を投入後、70℃に昇温し、5時間反応させた。この染着液中の染着粒子の平均粒径は6 $\mu$ m（標準偏差 $\sigma$ 10%）であった。この染着液中の余剰成分を3回の遠心分離で除去 ☆

＊を用いた以外はイエロートナー1の製造法とまったく同様にして、黒トナー1を得た。

【0019】（イエロートナー2の製造例）ジスアゾイエロー2部から10部に増した以外はイエロートナー1の製造法とまったく同様にして、イエロートナー2を得た。

【0020】（マゼンタトナー2の製造例）ジスアゾイエロー2部の代りにジメチルキナクリドン8部を用いた以外はイエロートナー1の製造法とまったく同様にして、マゼンタトナー2を得た。

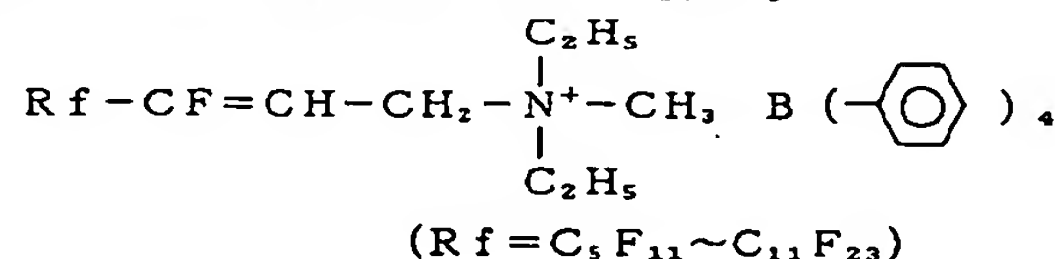
【0021】（シアントナー2の製造例）ジスアゾイエロー2部の代りに銅フタロシアニン3部を用いた以外はイエロートナー1の製造法とまったく同様にして、シアントナー2を得た。

【0022】

※【0023】（イエロートナー3の製造例）攪拌翼、冷却コンデンサ、窒素ガス導入管を取り付けた密閉可能な反応容器を恒温槽内に取り付け、この反応容器内に次の組成のものを仕込んだ。

☆し、分散液Aを得た。この分散液A中にその固形分100部に対し、表面処理剤として以下に示す含フッ素4級アンモニウム塩1部を加え、室温で1時間攪拌した後、スプレードライヤーGS31（ヤマト科学社製）に投入し、乾燥粒子Bを得た。この乾燥粒子Bをイエロートナー1の製造例1同様にして、高速混合しイエロートナー3を得た。

【化1】



【0024】（マゼンタトナー3の製造例）ディスパースイエロー5G 6部の代りにディスパースレッドFB

（マゼンタ）4部を用いた以外はイエロートナー3の製造例とまったく同様にしてマゼンタトナー3を得た。

【0025】（シアントナー3の製造例）ディスパースイエロー5G 6部の代りにディスパースブルーグリーンB（シアン）4部を用いた以外はイエロートナー3の製造例とまったく同様にしてシアントナー3を得た。

【0026】（使用キャリアの製造）

キャリア $\alpha$ ：シリコン樹脂で被覆されたフェライトキャリア（体積平均粒径約50 $\mu$ m、 $\sigma$ s65emu/g）（シリコン樹脂100部中にアミノシラン4部含有、コート厚0.2 $\mu$ m）

キャリア $\beta$ ：シリコン樹脂で被覆されたフェライトキャリア（体積平均粒径約50 $\mu$ m、 $\sigma$ s65emu/g）（シリコン樹脂100部中にアミノシラン4部とカーボンブラック2部含有、コート厚0.4 $\mu$ m）

【0027】実施例1

イエロートナー2、マゼンタトナー2、シアントナー2の各カラートナー5部に対し、キャリア $\alpha$ 95部を混合し、3色のカラー現像剤を得た。また、黒トナーの5部に対し、キャリア $\beta$ 95部を混合し、黒トナー現像剤を得た。これらの現像剤をリコー社製複写機（PRETE R550）で常温常湿（20℃、50%RH）の条件下でコピーテストを行ったところ、初期画像濃度（マクベス濃度計）は各色とも高くインパクトが強い画像であった。更に40,000枚の連続コピー<sup>2)</sup>を行ったところ、ベタ画像にムラがなく、また地肌汚れがない優れた画像が得られた。次に感光体のクリーニング余裕度を確認するため、劣化したクリーニングブレード<sup>2)</sup>に交換して、コピーテストを行ってもクリーニング不良は発生しなかった。詳細な結果をまとめて表1及び表2に記す。＊

＊1）フルカラー20%チャート、A4で100枚、次に黒文字6%チャート、A4で100枚、次にフルカラー20%チャート、A4で100枚、これを繰り返す。

2）120,000枚の連続コピーに使用した。

【0028】実施例2

イエロートナー3、マゼンタトナー3、シアントナー3の各カラートナー5部に対し、キャリア $\alpha$ 95部を混合し、3色のカラー現像剤を得た。また、黒トナー現像剤は実施例1と同じものを作成した。これらの現像剤を実施例1と同様にして評価したところ、初期画像濃度は各色ともベタ画像にムラがなく、また地肌汚れがない優れた画像が得られた。特に細線再現性に優れ、シャープな感じがする画像であった。次に感光体のクリーニング余裕度でも実施例1同様に問題なかった。詳細な結果をまとめて表1及び表2に記す。

【0029】比較例1

イエロートナー1、マゼンタトナー1、シアントナー1、黒トナー1の各カラートナー5部に対し、キャリア $\alpha$ 95部を混合し、4色の現像剤を得た。これらの現像剤を実施例1と同様にして評価したところ、画像濃度が足りず淡い感じを受けた。次に連続コピー終了後に実機内の現像部周辺を観察し、黒色現像部で激しいトナー飛散を確認した。感光体のクリーニング余裕度はほとんどなく、画像には頻繁にスジ状の汚れが発生していた。詳細な結果をまとめて表1及び表2に記す。

【0030】

【表1】

		トナー					キャリア
		工法	$\phi$	Dv ( $\mu$ m)	$\sigma$ (%)	ID (Y/M/C)	カーボン 有無
実施 例1	カラー	粉碎	0.84	6.4	21	0.95/1.44/1.36	
	黒	粉碎	0.75	7.5	23	—	有
実施 例2	カラー	重合	0.95	6.3	13	0.92/1.39/1.25	
	黒	粉碎	0.75	7.5	23	—	有
比較 例1	カラー	粉碎	0.84	6.2	29	0.72/1.11/0.99	
	黒	粉碎	0.87	6.1	26	—	

$\phi$ ：カラートナーは3色のうちの最小の球形度を記した。

Dv：カラートナーは3色のうち最大の体積平均粒径を記した。

$\sigma$ ：カラートナーは3色の平均の変動係数を記した。

ID (Y/M/C)：各色の画像濃度（トナー付着量0.5mg/cm<sup>2</sup>）

【0031】

\* \* 【表2】

		実機評価		
		クリーニング性	トナー飛散	ID(Y/M/C)
実施例1	カラー	○	○～△	1.04/1.65/1.54
	黒		○	
実施例2	カラー	○	○	1.05/1.62/1.49
	黒		○	
比較例	カラー	×	○～△	0.89/1.32/1.21
	黒		×	

ID(Y/M/C)：画像上のイエロー、マゼンタ、シアンの最大の画像濃度

【0032】

20※高い黒トナー現像剤は劣化しやすいが、カーボンブラック含有キャリアを使用するとトナー飛散しにくくなる。さらに、トナー自身の着色度を上げることで、飽和画像濃度が容易に出せるようになる。

【発明の効果】本発明によれば、カラートナーに比べ粒径が大きくかつ球形度が小さい黒トナーを使用した場合、クリーニング性が向上する。また通常、使用頻度が※

フロントページの続き

(72)発明者 杉山 明美  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内